

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019806

International filing date: 27 December 2004 (27.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-049760  
Filing date: 25 February 2004 (25.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

31. 1. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   2 月 2 5 日  
Date of Application:

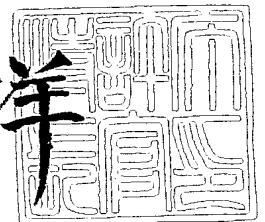
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 4 9 7 6 0  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 4 - 0 4 9 7 6 0 ]

出      願      人            三 菱 瓦 斯 化 学 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   3 月 1 0 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



出 証 番 号    出 証 特 2 0 0 5 - 3 0 2 0 4 8 8

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P2004-046  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B32B 27/18  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社東京研  
                                究所内  
    【氏名】 横瀬 恵美子  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社東京研  
                                究所内  
    【氏名】 横山 潤  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社東京研  
                                究所内  
    【氏名】 住谷 眞  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000004466  
    【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100117891  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 永井 隆  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003-433690  
    【出願日】 平成15年12月26日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 025737  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0102335

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

酸素吸収剤粉末と結合剤とからなる酸素吸収剤成形体であって、前記結合剤が直径  $5\ \mu\text{m}$  以下の繊維状樹脂であることを特徴とする酸素吸収剤成形体。

**【請求項 2】**

繊維状樹脂が剪断力を与えることによって繊維状にされた樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載の酸素吸収剤成形体。

**【請求項 3】**

繊維状樹脂がフッ素樹脂であることを特徴とする請求項 1～2 いずれか一項記載の酸素吸収剤成形体。

**【請求項 4】**

酸素吸収剤成形体中の繊維状樹脂含有率が  $1\sim 50\text{wt}\%$  であることを特徴とする請求項 1～3 いずれか一項記載の酸素吸収剤成形体。

**【請求項 5】**

酸素吸収剤成形体が、シート状又は錠剤状であることを特徴とする請求項 1～4 いずれか一項記載の酸素吸収剤成形体。

**【請求項 6】**

酸素吸収剤粉末が、鉄粉の表面にハロゲン化金属が被覆されている粉末を主剤とすることを特徴とする請求項 1～5 いずれか一項記載の酸素吸収剤成形体。

**【請求項 7】**

酸素吸収剤粉末が、酸素吸収性樹脂粉末を主剤とすることを特徴とする請求項 1～5 いずれか一項記載の酸素吸収剤成形体。

**【請求項 8】**

酸素吸収剤粉末が、アスコルビン酸およびその塩、多価アルコール、不飽和脂肪酸化合物、不飽和基を有する鎖状炭化水素重合体から選ばれる少なくとも一種の酸素吸収剤が担体粉末に担持または含浸されたものを主剤とする請求項 1～5 いずれか一項記載の酸素吸収剤成形体。

**【請求項 9】**

酸素吸収剤粉末と樹脂粉末からなる混合物に前記樹脂の融点未満で剪断力を与えて混練して酸素吸収剤粉末が繊維状樹脂によって結合されている凝集体を得た後、加圧成形する酸素吸収剤成形体の製造法。

**【請求項 10】**

担体粉末と樹脂粉末からなる混合物に前記樹脂の融点未満で剪断力を与えて混練して担体粉末が繊維状樹脂によって結合されている凝集体を得た後、前記担体粉末に酸素吸収剤を担持または含浸させ、加圧成形する酸素吸収剤成形体の製造法。

**【請求項 11】**

担体粉末と樹脂粉末からなる混合物に前記樹脂の融点未満で剪断力を与えて混練して担体粉末が繊維状樹脂によって結合されている凝集体を得た後、加圧成形し、前記担体粉末に酸素吸収剤を担持または含浸させる酸素吸収剤成形体の製造法。

**【請求項 12】**

酸素吸収剤及び脱水剤を含む組成物と結合剤とからなるガス吸収性成形体であって、前記結合剤が直径  $5\ \mu\text{m}$  以下の繊維状樹脂であるガス吸収性成形体。

**【請求項 13】**

酸素吸収剤が、不飽和基または第三級炭素原子を有する有機化合物を主剤とする組成物であることを特徴とする請求項 12 記載のガス吸収性成形体。

**【請求項 14】**

酸素吸収剤が、不飽和脂肪酸化合物または不飽和基を有する重合体を主剤とする組成物であることを特徴とする請求項 12 記載のガス吸収性成形体。

**【請求項 15】**

脱水剤が、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、金属硫酸塩、金属ハロゲン化

物から選んだ一種以上であることを特徴とする請求項 12～14 いずれか一項記載のガス吸収性成形体。

【請求項 16】

脱水剤が比表面積  $10 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$  の酸化カルシウムであることを特徴とする請求項 12～15 いずれか一項記載のガス吸収性成形体。

【請求項 17】

さらに有機ガス吸着剤を含むことを特徴とする請求項 12～16 いずれか一項記載のガス吸収性成形体。

【請求項 18】

有機ガス吸着剤が、活性炭、ゼオライト、珪藻土から選んだ一種以上であることを特徴とする請求項 12～17 いずれか一項記載のガス吸収性成形体。

【請求項 19】

ガス吸収性成形体中の繊維状樹脂含有率が  $1 \sim 50 \text{ wt} \%$  であることを特徴とする請求項 12～18 いずれか一項記載のガス吸収性成形体。

【請求項 20】

繊維状樹脂がフッ素樹脂であることを特徴とする請求項 12～19 いずれか一項記載のガス吸収性成形体。

【請求項 21】

透明電極、有機発光材料を含む一層以上の有機化合物層及び背面電極を積層してなる発光構造体を封止部材により封止した有機 EL 素子内部に、発光構造体に近接して請求項 12～20 いずれか一項記載のガス吸収性成形体を配置したことを特徴とする有機 EL 素子。

【書類名】明細書

【発明の名称】酸素吸収剤成形体及び有機EL素子

【技術分野】

【0001】

本発明は酸素吸収剤に関する。

また、本発明はガス吸収性成形体及びこれを用いた有機EL（電界発光）素子に関する。

なお、本明細書において「酸素吸収剤」とは、酸素を吸収する化合物を主成分とする常温で固体または液体の組成物であって、「酸素吸収剤粉末」とは、常温で粉末状の酸素吸収剤そのもの、常温で固体または液体の酸素吸収剤を担体粉末に担持または含浸させた粉末を意味する。また「脱酸素剤」は、酸素吸収剤の包装体を意味する。また、「結合剤」とは、粉末同士を結合させ、成形し易くするために添加される物質を意味する。

【背景技術】

【0002】

脱酸素剤は、食品などの酸素の影響を受けやすい物品の保存に広く使用されている。現在市販されている主な脱酸素剤は、粒状あるいは粉末状の酸素吸収剤が通気性の小袋に収納された小袋入り脱酸素剤である。しかし、この小袋入り脱酸素剤は、食品に混在すると食品と間違えられ易く、食品と一緒に調理されたり誤食されたりする恐れがある。また、何らかの原因で袋が破れると、酸素吸収剤粉末が外部に漏れるという問題がある。さらに、小袋入り脱酸素剤ではその使用方法が限られ、例えばシート状にして食品の台紙として使用する、錠剤状にして瓶キャップ内側に固定して使用する等、食品メーカー等から要求される使用方法に対して対応が困難であった。

【0003】

上記小袋入り脱酸素剤に対して、これとは形態が異なり、酸素吸収剤を熱可塑性樹脂中に分散させてシート化したシート状脱酸素剤が種々提案されている。例えば、特許文献12には酸素吸収剤を熱可塑性樹脂にブレンドしたものをシート状に成形したもの、特許文献13には酸素吸収剤を発泡性樹脂にブレンドしシート化した後、発泡させたもの、特許文献14には酸素吸収剤と熱可塑性樹脂からなるシートを延伸して多孔質化したもの等が提案されている。しかしながら、これら酸素吸収剤を樹脂中に分散させてシート状に成形した脱酸素剤は、シート中に占める樹脂の量（重量基準または体積基準）が酸素吸収剤の量より多く、かつ酸素吸収剤粒子表面の樹脂で被覆される部分が大きく、酸素吸収剤と空気あるいは酸素含有ガスとの接触が制限されるため、小袋入り脱酸素剤に比べると、酸素吸収容量（単位重量または単位体積あたりの最大酸素吸収量）が少なく、かつ酸素吸収速度が遅いという欠点を有していた。また、前記従来のシート状脱酸素剤は、酸素吸収剤と樹脂が樹脂の融点以上の温度で混合されるため、用いる酸素吸収剤は耐熱性を有する鉄粉等の金属粉を主剤とするものに限られていた。

【0004】

さらに、特許文献15において鉄粉をポリエチレン、ポリプロピレン等の粉末からなるバインダー（結合剤）を用いて成形した錠剤状の酸素吸収剤成形体が本出願人より提案されているが、該発明における粉末成形機構は、主として酸素吸収剤粒子と結合剤粒子との間の付着力によって酸素吸収剤粒子の凝集体を得るというものであり、その凝集力は満足すべきものではなく、強い衝撃によって成形体が破碎するという問題を有していた。

【0005】

また近年、次世代の表示素子として、高速応答、高コントラスト、高輝度、高視野角、高精細等の優れた特徴を有する有機EL素子が注目されている。

しかしながら、有機EL素子の実用レベルにおける最大の問題点は、素子発光寿命が短い点であり、特に素子の連続駆動寿命が短い点が問題となっている。素子の寿命が短い原因として、素子内部に存在する微量の水分及び酸素により電極材料及び有機化合物が変質することにより、非発光部（ダークスポット）が発生して発光特性が落ちるためと考えられている。

## 【0006】

水分及び酸素による劣化を防止するため、種々の方法が提案されている。例えば、発光構造体が形成された基板と保護用ガラス板を乾燥剤を含む紫外線硬化型接着剤で接着する方法（特許文献1）、発光構造体を封止用筐体で封止するとともに、この封止用筐体内に固形状乾燥剤を固定する方法（特許文献2）、封止用筐体内に吸湿性成形体を固定する方法（特許文献3）、発光構造体を不活性液体中に封じ込める方法（特許文献4）、酸化珪素（特許文献5）又は窒化珪素（特許文献6）等を蒸着したプラスチックフィルムで封止する方法等が提案されている。しかしながら、これらの方法では素子内部に存在する酸素や素子外部から侵入してくる酸素を完全に除去することができない。

## 【0007】

また、封止用筐体の内側に酸素吸着剤と乾燥剤を充填する方法（特許文献7）、酸素吸着剤と吸湿剤を含むシートを固定する方法（特許文献8）、発光構造体を酸素吸収剤と乾燥剤を含む不活性液体中に封じ込める方法（特許文献9）、対向する電極のうち陰極側に酸素吸収層を積層させる方法（特許文献10）、酸素及び水分の吸収に有効な微粒子を含むプラスチックフィルムを用いる方法（特許文献11）等が開示されている。しかしながら、これらの方法で用いられる酸素吸着剤は、活性炭、シリカゲル、モレキュラーシーブ等の水分と競争的に酸素を吸着するもの又はアルカリ土類金属化合物であり、酸素吸収能力が十分でない。また、酸素吸収剤として、易酸化性の金属化合物または易酸化性の低分子有機化合物の粉末または薄膜の使用も開示されているが、これら酸素吸収剤は水分が共存しないと十分な酸素吸収能力を示さず、有機EL素子内部で要求される乾燥条件下では酸素吸収速度が極めて小さいという問題を有していた。

## 【0008】

- 【特許文献1】 特開平5-290976号公報
- 【特許文献2】 特開平9-148066号公報
- 【特許文献3】 特開2002-43055号公報
- 【特許文献4】 特開平5-129080号公報
- 【特許文献5】 特開平7-231114号公報
- 【特許文献6】 特開2000-100469号公報
- 【特許文献7】 特開平11-329719号公報
- 【特許文献8】 特開2002-280166号公報
- 【特許文献9】 特開平10-275682号公報
- 【特許文献10】 特開平7-169567号公報
- 【特許文献11】 特開2002-56970号公報
- 【特許文献12】 特開昭55-44344号公報
- 【特許文献13】 特開昭56-26524号公報
- 【特許文献14】 特開平2-229840号公報
- 【特許文献15】 特開平4-244228号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

本発明の第一の目的は、上記従来の酸素吸収剤成形体の問題点に対して、酸素吸収速度および酸素吸収容量が高く、機械的強度に優れた酸素吸収剤成形体を提供することである。

本発明の第二の目的は、封止後の有機EL素子内部に存在または侵入する水分を速やかに除去できると共に、乾燥雰囲気下にある有機EL素子内部に存在または侵入する酸素を速やかに除去でき、素子寿命を長くできると同時に、有機EL素子内部への固定が容易なガス吸収性成形体、ならびにこのガス吸収性成形体と発光構造体とを組み合わせた有機EL素子を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、繊維状樹脂を結合剤に用いて成形した酸素吸収剤粉末の成形体が、第一の目的を達成することができることを見出し本発明に到達した。

また、有機EL素子内部の乾燥雰囲気下でも高い酸素吸収性能を示す酸素吸収剤と、高い吸湿速度を有する脱水剤からなる粉末を、繊維状樹脂を結合剤に用いて成形したガス吸収性成形体が、第二の目的を達成することができることを見出し本発明に到達した。

#### 【0011】

すなわち、本発明は、酸素吸収剤粉末が繊維状樹脂によって結合された酸素吸収剤成形体に関する。詳しくは、酸素吸収剤粉末と結合剤とからなる酸素吸収剤成形体であって、前記結合剤が直径  $5\mu\text{m}$  以下の繊維状樹脂であることを特徴とする酸素吸収剤成形体に関する。

また、本発明は、酸素吸収剤粉末と樹脂粉末からなる混合物に前記樹脂の融点未満で剪断力を与えて混練して酸素吸収剤粉末が繊維状樹脂によって結合されている凝集体を得た後、加圧成形する酸素吸収剤成形体の製造法に関する。あるいは、本発明は、担体粉末と樹脂粉末からなる混合物に前記樹脂の融点未満で剪断力を与えて混練して担体粉末が繊維状樹脂によって結合されている凝集体を得た後、加圧成形する前又は後に、酸素吸収剤を担体粉末に担持または含浸させる、酸素吸収剤成形体の製造法に関する。

さらに、本発明は、酸素吸収剤及び脱水剤を含むガス吸収性成形体であって、酸素吸収剤及び脱水剤を含む組成物が繊維状樹脂によって結合されているガス吸収性成形体に関し、透明電極、有機発光材料を含む一層以上の有機化合物層及び背面電極を積層してなる発光構造体を封止部材により封止した有機EL素子内部に、発光構造体に近接して前記のガス吸収性成形体を配置したことを特徴とする有機EL素子に関する。

#### 【0012】

本発明の酸素吸収剤成形体は、酸素吸収剤粉末が直径  $5\mu\text{m}$  以下の繊維状樹脂によって結束され、一体化した構造体である。前記繊維状樹脂の直径は、 $0.01\sim 5\mu\text{m}$ 、好ましくは、直径  $0.02\sim 1\mu\text{m}$  である。酸素吸収剤成形体がこのような構造をとることにより、従来の酸素吸収剤を熱可塑性樹脂中に分散させた成形体とは異なり、成形後も酸素吸収剤が直接外気と接触することができるため、成形前と比べ酸素吸収速度がほとんど低下せず、酸素吸収剤粉末が本来持つ性能を発揮できる。

#### 【0013】

また、従来のセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレン等を結合剤に用い、被成形粒子と結合剤との間の付着力によって被成形粒子を相互に結合させた粉末成形体とは異なり、本発明の酸素吸収剤成形体は、繊維状樹脂の絡まりにより被成形粒子が結合されているため、機械的強度が強く、強い衝撃を与えても破碎し難いため取り扱い性に優れるという利点を有している。

#### 【0014】

繊維状樹脂としては、成形体の製造に供する前から繊維状の樹脂を用いることもできるが、剪断力を与えることによって繊維状になる樹脂が、取り扱い性および性能の点から好ましい。繊維状樹脂としては、フッ素樹脂を用いることができる。

#### 【0015】

本発明の酸素吸収剤成形体中の繊維状樹脂含有率は、 $1\sim 50\text{wt}\%$  である。繊維状樹脂が結合剤として少量で有効に働くため、従来の酸素吸収剤を熱可塑性樹脂中に分散させた成形体に比べ、酸素吸収剤成形体中の酸素吸収剤含有量を多くすることができ、酸素吸収容量を高くすることができる。

#### 【0016】

本発明の酸素吸収剤成形体は、シート状にすることができる。また、錠剤状にすることができる。

#### 【0017】

本発明で用いられる酸素吸収剤粉末は、鉄粉の表面にハロゲン化金属が被覆されている粉末または酸素吸収性樹脂粉末を主剤とすることができる。



## 【0018】

本発明で用いられる酸素吸収剤粉末はまた、アスコルビン酸およびその塩、多価アルコール、不飽和脂肪酸化合物、不飽和基を有する鎖状炭化水素重合体から選ばれる少なくとも一種の酸素吸収剤が担体粉末に担持または含浸されたものを主剤とすることができる。本発明の酸素吸収剤成形体は、その製造工程において本質的に加熱を必要としないため、従来の酸素吸収剤粉末と熔融状態の樹脂との混練により製造される成形体とは異なり、耐熱性の低い化合物を主剤に用いた酸素吸収剤を使用することができる。

## 【0019】

本発明の酸素吸収剤成形体は、酸素吸収剤粉末と樹脂粉末の混合物に剪断力を与えて混練し、酸素吸収剤粉末が繊維状樹脂によって結合されている凝集体を得た後、加圧成形することにより製造できる。

## 【0020】

本発明の酸素吸収剤成形体はまた、担体粉末が繊維状樹脂によって結合されている担体粉末成形体に、酸素吸収剤を担持または含浸させることによっても製造できる。

## 【0021】

本発明はまた、酸素吸収剤及び脱水剤を含むガス吸収性成形体であって、酸素吸収剤及び脱水剤を含む組成物が繊維状樹脂によって結合されていることを特徴とするガス吸収性成形体に関する。本発明のガス吸収性成形体は、酸素吸収剤、脱水剤、及び所望により有機ガス吸着剤からなる組成物が、直径  $1\ \mu\text{m}$  以下の熱可塑性樹脂繊維により結束されて一体化した構造体である。前記熱可塑性樹脂繊維は、直径  $0.01\sim 5\ \mu\text{m}$ 、好ましくは、直径  $0.02\sim 1\ \mu\text{m}$  の熱可塑性樹脂からなる繊維である。

## 【0022】

ガス吸収性成形体に用いられる酸素吸収剤としては、第三級炭素原子及び／または不飽和基を有する有機化合物を主剤とする組成物を使用することができる。酸素吸収剤としては、特に、不飽和脂肪酸化合物及び／または不飽和基を有する鎖状炭化水素重合体を主剤とする組成物を使用することができる。

第三級炭素原子及び／または不飽和基を有する有機化合物、不飽和脂肪酸化合物あるいは不飽和基を有する鎖状炭化水素重合体は、好ましくは、粉末状担体に担持される。

## 【0023】

ガス吸収性成形体に用いられる脱水剤としては、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、金属硫酸塩、金属ハロゲン化物から選んだ一種以上を使用することができる。

脱水剤としては、特に、比表面積  $10\sim 200\text{m}^2/\text{g}$  の粉末状の酸化カルシウムが好ましい。

## 【0024】

本発明のガス吸収性成形体は、有機ガス吸着剤を含むことができる。

有機ガス吸着剤としては、活性炭、ゼオライト、珪藻土に例示される表面積の大きな吸着性固体から選んだ一種以上を使用することができる。

## 【0025】

ガス吸収性成形体中の繊維状樹脂含有率は  $1\sim 50\text{wt}\%$  である。

## 【0026】

また本発明は、透明電極、有機発光材料を含む一層以上の有機化合物層及び背面電極を積層してなる発光構造体を封止部材により封止した有機EL素子において、発光構造体に近接して酸素吸収剤及び脱水剤を含む粉末を成形したガス吸収性成形体を配置した有機EL素子に関する。

## 【発明の効果】

## 【0027】

本発明により、誤飲・誤食の危険性が少なく、粉漏れの不安がなく、かつ従来のシート状酸素吸収剤に比べ酸素吸収能力に優れた酸素吸収剤成形体を提供することができる。特に、本発明の酸素吸収性成形体は、酸素吸収剤粉末を充填した小袋状酸素吸収剤と同等、酸素吸収剤シートからなるシート状酸素吸収剤より優れた、酸素吸収速度を発揮する。また、任

意の形状に成形でき、機械的強度に優れた酸素吸収剤成形体を提供することができる。

#### 【0028】

また、本発明の酸素吸収剤成形体又はガス吸収性成形体の使用により、有機EL素子内部が、常に乾燥かつ無酸素状態に保たれるので、発光素子としての寿命が改善される。特に、本発明のガス吸収性成形体は、有機EL素子内部への固定が容易であり、封止後の有機EL素子内部に存在または侵入する水分を速やかに除去できると共に、乾燥雰囲気下にある有機EL素子内部に存在または侵入する酸素を速やかに除去できるので、有機EL素子の寿命が長くなる。本発明のガス吸収性成形体と発光構造体とを組み合わせることにより素子寿命が長い有機EL素子が提供される。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0029】

以下、まず本発明の酸素吸収剤成形体の製造方法について、具体的に説明する。次に、本発明のガス吸収性成形体に用いられる酸素吸収剤及び脱水剤について説明し、さらに本発明のガス吸収性成形体及び有機EL素子について説明する。

#### 【0030】

##### A. 酸素吸収剤成形体の製造方法

本発明の酸素吸収剤成形体の製造においては、結合剤として、繊維状樹脂を用いる点がいちばん重要である。繊維状樹脂としては、成形体の製造に供する前から繊維状の樹脂を用いることもできるが、剪断力を与えることにより繊維状になる樹脂が、酸素吸収剤粉末と樹脂粉末の混練過程で樹脂が繊維化し、酸素吸収剤粉末を絡めて粉末同士を結合し、機械的強度の高い成形体を与えるため好ましい。このような樹脂の例としてはフッ素樹脂があげられ、具体的には、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリフッ化ビニル (PVF)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE) 等が例示され、好ましくは、PTFEである。特に、乳化重合で作られた平均粒子径  $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$  の PTFE ファインパウダーは、 $20^\circ\text{C}$  以上の温度では小さな剪断力により容易に分子鎖の折りたたみが解け、直径  $0.02 \sim 0.5 \mu\text{m}$  の繊維状となる性質があり好適である。

#### 【0031】

本発明で用いられる酸素吸収剤は特に限定されず、粉末状であればいずれの酸素吸収剤も好適に使用できる。また、室温で液状の酸素吸収剤であっても、粉末状の担体に含浸させることにより使用できる。

#### 【0032】

酸素吸収剤の第一の例としては、鉄、鉄合金、アルミニウム、マグネシウム等の還元性金属粉が挙げられる。入手の容易さ、安全性等から純鉄粉、鋳鉄粉、鋼粉、および鉄合金粉等の鉄粉が好ましい。酸素吸収能力増大のために、これら鉄粉にハロゲン化金属を被覆処理をしたものが好適に使用できる。

#### 【0033】

酸素吸収剤の第二の例としては、酸素吸収性樹脂が挙げられる。具体的には、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン等のジエン系ポリマー、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアクリル酸、エチレンアクリル酸メチル共重合体、水添スチレンブタジエンゴム等の第3級炭素原子に結合した水素原子を有する熱可塑性樹脂に遷移金属触媒を添加した粉末状の樹脂組成物が使用される。

#### 【0034】

また、酸素吸収剤として、アスコルビン酸およびその塩、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、グルコース、キシロースなどの多価アルコール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、没食子酸、ピロガロールおよびトコフェロールなどのフェノール化合物を用いることができる。さらに、リノール酸、リノレン酸、アマニ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、トール油脂肪酸等の不飽和脂肪酸化合物、液状ブタジエンオリゴマー

、液状イソプレンオリゴマー、液状ポリブタジエン、液状ポリイソプレン、液状スチレンブタジエンゴム等の不飽和基を有する鎖状炭化水素重合物等を用いることができる。これらの酸素吸収剤は担体粉末に担持または含浸させることにより、酸素吸収剤粉末として成形体の製造に供される。担体としては、比表面積が大きく酸素吸収剤と酸素の接触面積を広げるものであれば特に限定するものではないが、シリカ、アルミナ、マグネシア、チタニア、珪酸カルシウム、活性炭、ゼオライト、珪藻土、粘土鉱物等が例示される。

#### 【0035】

酸素吸収剤の粒径は、細かい方が繊維状樹脂によって形成された網目状構造体中に保持され易く好ましい。具体的には、平均粒子径  $0.05 \sim 100 \mu\text{m}$  が好ましく、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$  がより好ましい。

#### 【0036】

本発明で用いられる酸素吸収剤成形体には、必要に応じて乾燥剤、ガス吸着剤を添加することができる。

乾燥剤としては、化学的に水分を吸着するとともに、水分吸着後も固体状態を保持できるものが好ましい。例えば、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム等のアルカリ土類金属酸化物、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属等が挙げられる。

ガス吸着剤としては、ゼオライト 5A、Y、13X 等の合成ゼオライト、モルデナイト、エリオナイト、フォージャサイト等の天然ゼオライト、各種原料から製造された活性炭等が使用できる。

#### 【0037】

乾燥剤および吸着剤の粒径は、細かい方が繊維状樹脂によって形成された網目状構造体中に保持され易く好ましい。具体的には、平均粒子径  $0.05 \sim 100 \mu\text{m}$  が好ましく、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$  がより好ましい。

#### 【0038】

本発明の酸素吸収剤成形体の製造においては、まず、酸素吸収剤粉末と樹脂粉末を混練する。混練方法は剪断力が作用する方法であれば特に限定されないが、例えば、乳鉢を使用することができる。工業的規模で混練を行うために適した装置には、らいかい機（自動乳鉢）、ボールミル、ロールミル、スクリュニーダー、バンバリーミキサー、押出機等があげられる。用いる酸素吸収剤の種類は限定されない。酸素吸収剤粉末と樹脂のみでは混練が困難な場合は、アルコール、ソルベントナフサ、流動パラフィン、グリセリン、エチレングリコール、オリーブオイル、シリコンオイル等を混練助剤として用いると、塑性変形が適度に行われ有効である。混練温度は、樹脂の融点、酸素吸収剤の沸点または分解温度のうち、最も低い温度を上限とし、使用する酸素吸収剤、樹脂の種類および混練方法に応じ、最良の温度が選択される。常温でも良い。前記温度内に保たれるならば、温度調節器なしに混練できるが、好ましくは、加温装置又は冷却装置を取り付けて混練温度を調節する。

#### 【0039】

酸素吸収剤粉末と樹脂との混練工程において、酸素吸収剤粉末と樹脂との間に繰り返し剪断力がかかることにより樹脂が繊維状となり、酸素吸収剤粉末に絡まることによって酸素吸収剤粉末同士を結合し、酸素吸収剤粉末の凝集体が得られる。剪断力の作用が不十分であると繊維の発達が不十分となり、酸素吸収剤粉末の成形体からの脱離が生じる。

#### 【0040】

本発明の酸素吸収剤成形体中の繊維状樹脂含有率は、用いる酸素吸収剤の種類、成形体に求められる酸素吸収能力および機械的強度によって好適範囲は異なるが、好ましくは  $1 \sim 50 \text{ wt} \%$ 、より好ましくは  $2 \sim 30 \text{ wt} \%$  の範囲とすることができる。繊維状樹脂の含有率が  $1 \text{ wt} \%$  より少ないと、繊維状樹脂の絡まりが少なくなり、酸素吸収剤粉末の脱離が生じ易くなる。繊維状樹脂の含有率が  $50 \text{ wt} \%$  より多いと、酸素吸収剤成形体中の酸素吸収剤の含有量が少なくなり、酸素吸収能力が低下するので好ましくない。

#### 【0041】

本発明の酸素吸収剤成形体は、上記製造方法において酸素吸収剤粉末の代わりに担体粉末を用い、担体粉末が繊維状樹脂によって結合されている担体粉末成形体を作製した後、酸素吸収剤を担持または含浸することによっても製造できる。このような方法を採用することにより、例えば水分含有率が高い等の理由で成形に適した混練物が得難い酸素吸収剤であっても、成形体を作製することができる。また、担持または含浸させる酸素吸収剤の種類を変えるだけであるため、製造品種の切り替えが容易になるという利点もある。

#### 【0042】

本発明の酸素吸収剤成形体の形状は特に限定されず、シート状、錠剤状、棒状、紐状、筒状（中空円柱状）等、好みの形状に成形できる。シート状の成形体は、上記製造方法で得られた酸素吸収剤粉末と繊維状樹脂の凝集体を所望の厚みまでローラー圧延することにより作製することができる。錠剤状の成形体は、前記混練物を打錠成形機を用いて圧縮加圧成形することにより作製できる。棒状、紐状、筒状成形体は、混練物を対応する形状のダイスを用いて押出し成形することにより作製することができる。

#### 【0043】

B. ガス吸収性成形体に用いられる酸素吸収剤

本発明のガス吸収性成形体に用いられる乾燥雰囲気下でも高い酸素吸収性能を示す酸素吸収剤は、不飽和基または第三級炭素原子を有する有機化合物を主剤として含む。

#### 【0044】

不飽和基を含む有機化合物としては、不飽和脂肪酸化合物及び／または不飽和基を有する重合物が用いられる。不飽和脂肪酸化合物としては、例えばリノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、パリナリン酸、ダイマー酸等の不飽和脂肪酸、及びその金属塩、並びにこれら不飽和脂肪酸とエステル結合した油脂が用いられる。また、不飽和脂肪酸として植物油、動物油から得られる脂肪酸、即ち、アマニ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、桐油脂肪酸、糠油脂肪酸、胡麻油脂肪酸、綿実油脂肪酸、菜種油脂肪酸及びトール油脂肪酸等が用いられる。

#### 【0045】

不飽和基を有する重合物としては、鎖状炭化水素重合物が好ましく、液状ブタジエンオリゴマー、液状ブタジエンポリマー、液状イソプレンオリゴマー、液状イソプレンポリマー、スクアレン、液状アセチレンオリゴマー、液状ペンタジエンオリゴマー、液状オリゴエステルアクリレート、液状ブテンオリゴマー、液状BR、液状SBR、液状NBR、液状クロロプレンオリゴマー、液状サルファイドオリゴマー、液状イソブチレンオリゴマー、液状ブチルゴム、液状シクロペンタジエン系石油樹脂、液状オリゴスチレン、液状ヒドロキシポリオレフィンオリゴマー、液状アルキド樹脂、液状不飽和ポリエステル樹脂、天然ゴム等の液状の各種分子量のオリゴマー及びポリマーが用いられる。

#### 【0046】

不飽和脂肪酸化合物及び／または不飽和基を有する鎖状炭化水素重合物は、必ずしも単一物質である必要はなく、二種以上の混合物であっても良いし、共重合していても良い。また、その製造時に混入してくる溶媒等の少量の不純物は、所望の範囲で用いることができる。また、これらの化合物は不飽和基以外の他に置換基を持っても良い。

#### 【0047】

不飽和基を有する有機化合物としては、また、シクロペンテン、シクロヘキセン等のシクロオレフィンを構造中に含む有機化合物を用いることができる。このような有機化合物の例としては、3-シクロヘキセン-1-メタノール、3-シクロヘキセン-1-カルボン酸及びその塩、これらをグラフトさせたポリマー等が挙げられる。

#### 【0048】

第三級炭素原子を有する有機化合物としては、ポリスチレン、ポリブテン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンエチルアクリレート共重合体、エチレンアクリル酸共重合体、エチレンアクリル酸メチル共重合体、アクリルゴム、ポリメチルペンテン、ポリプロピレン、エ

チレンプロピレンゴム、エチレン1-ブテンゴム、ブチルゴム、水添スチレンブタジエンゴム等の第3級炭素原子に結合した水素原子を有する有機高分子化合物が用いられる。

#### 【0049】

本発明の酸素吸収剤には、主剤の酸化反応による酸素吸収を促進するために、助剤として酸素吸収促進物質を添加することができる。酸素吸収促進物質は、Cu、Fe、Co、Ni、Cr、Mn、Ca、Pb、Zn及びその化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種が用いられる。例えば、硫酸塩、塩化物塩、硝酸塩等の無機塩、ステアリン酸塩、ナフテン酸塩、オクチル酸塩、ロジン酸塩等の脂肪酸塩、アセチルアセトン金属塩等の有機塩、アルキル金属化合物等があげられる。これらCu、Fe、Co、Ni、Cr、Mn、Ca、Pb及びその化合物の中でも、酸素吸収促進性能の点からMn及びCoの塩がより好ましい。

#### 【0050】

酸素吸収剤は固体状の組成物でも液状の組成物でもよい。液状の組成物の場合は、脱水剤又は有機ガス吸着剤に含浸することができる。酸素吸収剤と脱水剤は別個の剤形としても使用できるが、好ましくは、液状の主剤及び助剤からなる酸素吸収剤を脱水剤に含浸してなる、酸素吸収剤と脱水剤の両者が一体化した組成物が使用できる。酸素吸収剤の使用量は、少なくとも設計寿命期間中に、系内雰囲気を実質的に無酸素状態に保つために必要な量であり、通常、系内雰囲気酸素量の1.1～10倍の酸素吸収可能量を与える量が好ましい。

#### 【0051】

C. ガス吸収性成形体に用いられる脱水剤

本発明のガス吸収性成形体に用いられる脱水剤は、化学的に水分を吸着するとともに、水分吸着後も固体状態を保持できるものが好ましい。例えば、酸化ナトリウム、酸化カリウム等のアルカリ金属酸化物、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム等のアルカリ土類金属酸化物、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化鉄等の金属ハロゲン化物等が挙げられる。前記脱水剤を単独で用いても一種または二種以上の混合物を用いても良い。また、これらの他に本発明の脱水剤として、アルミニウムトリオクチルオキサイド、アルミニウムオキサイド2-エチルヘキサノエート等の金属アルコキシドも使用できる。

#### 【0052】

脱水剤の平均一次粒子径は、 $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下である。 $10\mu\text{m}$ より大きいと、吸湿速度が遅くなり、実用的でない。また、吸着剤粉末が成形体から脱落し易くなる。

#### 【0053】

特に高い吸湿速度が求められる場合には、平均一次粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のアルカリ土類金属の水酸化物または炭酸塩を $350^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ で真空焼成して得られる比表面積 $10\sim 2000\text{m}^2/\text{g}$ のアルカリ土類金属酸化物を使用することが好ましい。アルカリ土類金属酸化物の中でも、安全性、価格等の点から、酸化カルシウムを使用することがより好ましい。また、酸化カルシウムは、その原理は不明であるが、本発明で用いられる酸素吸収剤の酸素吸収促進作用を示すことから好ましい。

#### 【0054】

本発明では、さらに、有機ガス吸着剤を適宜用いることができる。有機ガス吸着剤としては、ゼオライト5A、Y、13X等の合成ゼオライト、モルデナイト、エリオナイト、フォージャサイト等の天然ゼオライト、各種原料から製造された活性炭等が利用できる。ガス吸収性成形体に有機ガス吸着剤を添加することにより、酸素除去機能及び水分除去機能に加え、有機EL素子の性能劣化をもたらす各種有機ガスの除去機能を持つ成形体を得られる。

#### 【0055】

本発明のガス吸収性成形体（以下、成形体と略すことがある）は、従来の酸素吸収剤及

び吸湿剤のように粉末状ではなく、成形されているため、粘着テープ、接着剤等を用いて容易に有機EL素子内部に固定することができる。

また、本発明のガス吸収性成形体は、酸素吸収剤及び脱水剤が本来持つ性能を維持できる構造を有している。すなわち、本発明のガス吸収性成形体は、前述の酸素吸収剤及び脱水剤を含む粉末がきわめて細い繊維状樹脂によって結合された構造を有する。ガス吸収性成形体がこのような構造をとることにより、従来の酸素吸収剤及び／または脱水剤を熱可塑性樹脂中に分散させた成形体とは異なり、成形後も酸素吸収剤及び脱水剤全体が直接外気と接触することができるため、酸素吸収剤及び脱水剤が本来有する性能を低下させることなく成形体を作製することができる。また、従来のセルロース、ポリビニルアルコール等をバインダーに用い、被成形粒子とバインダー粒子との間の接着力によって被成形粒子を相互に結合させた粉末成形体とは異なり、本発明の成形体は、繊維状樹脂による絡まりにより被成形粒子が結合されているため、機械的強度が強く、強い衝撃を与えても破碎しにくいため取り扱い性に優れるという特徴を有している。

#### 【0056】

成形体の形状は特に限定されるものではなく、使用形態に応じて、シート状、錠剤状等にして用いられる。特に、有機EL素子を携帯電話、デジタルスチルカメラ、パーソナルデジタルアシスタント(PDA)等の小型ディスプレイとして用いる場合は、厚み40～400 $\mu$ m、好ましくは100～300 $\mu$ mのシート状が好ましい。

#### 【0057】

本発明で用いられる繊維状樹脂としては、剪断力を与えることにより繊維状になる樹脂が、酸素吸収剤及び脱水剤を含む粉末との混合過程で繊維が発達し、酸素吸収剤及び脱水剤を含む粉末を絡めて粉末同士を結合し、機械的強度の高い成形体を与えるため、好ましい。このような樹脂の例としてはフッ素樹脂が挙げられ、具体的には、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、ポリクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化ビニル(PVF)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)等が例示され、好ましくは、PTFEである。特に、乳化重合で作られた平均粒子径0.1～1 $\mu$ mのPTFEファインパウダーは、20℃以上の温度では小さな剪断力により容易に分子鎖の折りたたみが解け、直径0.02～0.5 $\mu$ mの繊維状となる性質があり好適である。

#### 【0058】

本発明のガス吸収性成形体中の繊維状樹脂含有率は、用いる酸素吸収剤及び脱水剤の種類、成形体に求められる酸素吸収能力、吸湿能力及び機械的強度によって好適範囲は異なるが、1～50wt%の範囲とすることができる。繊維状樹脂の含有率が1wt%より少ないと、繊維状樹脂の絡まりが少なくなり、酸素吸収剤及び脱水剤を含む粉末の脱離が生じ易くなる。繊維状樹脂の含有率が50wt%より多いと、成形体中の酸素吸収剤及び脱水剤の含有量が少なくなり、酸素及び水分の除去能力が低下するので好ましくない。

#### 【0059】

本発明のガス吸収性成形体中の製造においては、まず、酸素吸収剤及び脱水剤を含む粉末と樹脂粉末を樹脂が溶融しない条件で混練する。混練方法は剪断力が作用する方法であれば特に限定されないが、例えば、乳鉢を使用することができる。工業的規模で混練を行うために適した装置には、らいかい機(自動乳鉢)、ボールミル、ロールミル、スクリーナー、バンバリーミキサー、押出機等があげられる。酸素吸収剤及び脱水剤を含む粉末と樹脂のみでは混練が困難な場合は、アルコール、ソルベントナフサ、流動パラフィン、グリセリン、エチレングリコール、オリーブオイル、シリコンオイル等を混練助剤として用いると、塑性変形が適度に行われ有効である。混練温度は、樹脂の溶融温度、酸素吸収剤の沸点または分解温度のうち、最も低い温度を上限とし、使用する酸素吸収剤、脱水剤、樹脂および混練方法に応じ、最良の温度が選択される。

#### 【0060】

酸素吸収剤及び脱水剤を含む粉末と樹脂との混練工程において、酸素吸収剤及び脱水剤を含む粉末と樹脂との間に繰り返し剪断力がかかることにより樹脂が繊維状となり、酸素吸収剤及び脱水剤を含む粉末がきわめて細い繊維状樹脂によって結合された構造を有するようになる。剪断力の作用が不十分であると繊維の発達の不十分となり、酸素吸収剤及び脱水剤を含む粉末の成形体からの脱離が生じる。すなわち、混練工程は重要な工程であり、実験を繰り返すことにより最適な混練条件を決定することができる。

#### 【0061】

成形体中の酸素吸収剤と脱水剤の割合は、成形体に求められる酸素吸収能力及び吸湿能力に応じて設定される。すなわち、高い酸素吸収能力が求められる場合は脱水剤より酸素吸収剤の割合を多くし、高い吸湿能力が求められる場合は酸素吸収剤より脱水剤の割合を多くする。

成形体は、プレス成形、押出成形、ロール圧延成形等により、製造される。

#### 【0062】

##### E. 有機EL素子

本発明のガス吸収性成形体及び有機EL素子について、図面を用いて説明する。

図1は、本発明による有機EL素子の第一の形態を示す概略断面図である。この有機EL素子は、ガラス基板1上に陽極であるITO透明電極2が形成され、該透明電極2上に有機発光材料を含む有機化合物層3が形成され、有機化合物層3上に陰極として金属電極4が形成されてなる発光構造体5を備える。発光構造体5は、封止用筐体6を用いて封止されており、本発明のガス吸収性成形体7が封止用筐体内面に固定されている。ガス吸収性成形体7の固定方法は限定的ではなく、粘着テープ、接着剤等を用いて固定することができる。ガス吸収性成形体7の寸法は、十分な酸素除去機能を発揮する寸法以上であれば特に限りはなく、図1に示すような部分的な使用の他、図2に示すように封止用筐体内面全面を被覆しても良い。

#### 【0063】

図3は、本発明による有機EL素子の第二の形態を示す概略断面図である。この有機EL素子は、高ガスバリア性プラスチックフィルムまたはフレキシブルな樹脂補強極薄ガラスからなる透明フィルム基板9上に発光構造体5が形成され、該発光構造体5上に酸化珪素等の金属酸化物からなる絶縁保護膜8が形成されている。素子の封止は、同じく高ガスバリア性プラスチックフィルムまたはフレキシブルな樹脂補強極薄ガラスが用いられ、本発明のガス吸収性成形体7が封止用フィルムの内面に固定されている。

#### 【実施例】

#### 【0064】

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

#### 【0065】

##### [実施例1]

平均粒径 $50\mu\text{m}$ の還元鉄粉 $1000\text{g}$ に $50\text{wt}\%$ 塩化カルシウム水溶液 $50\text{g}$ を混合し、乾燥した後、篩い分けして粗粒を除き、酸素吸収剤粉末を得た。

この酸素吸収剤粉末 $3.0\text{g}$ とPTFE粉末（商品名「6-J」、三井・デュポンフロロケミカル（株）製） $0.158\text{g}$ を混合し（酸素吸収剤粉末：PTFE重量比＝95：5）、乳鉢を用いて室温で良く混練した。得られた凝集体をローラー圧延し、厚み $300\mu\text{m}$ のシート状酸素吸収剤成形体Aを得た。酸素吸収剤成形体Aの電子顕微鏡（SEM）写真を図4に示す。還元鉄粉を主剤とした酸素吸収剤粉末が、細い熱可塑性樹脂繊維により結束されて一体化した構造体である。

酸素吸収剤成形体Aを $3\text{cm}\times 3\text{cm}$ （ $0.81\text{g}$ ）の大きさに切り取り、空気 $200\text{ml}$ 及び調湿材（ $10\text{g}$ の水で湿らせた脱脂綿）と共に酸素非透過性袋に入れて密封し、 $25^\circ\text{C}$ で保管した。袋内の酸素濃度をガスクロマトグラフで測定することにより求め、酸素吸収剤粉末重量基準の初期酸素吸収速度及び最大酸素吸収量を求めた。なお、「酸素吸収剤粉末重量基準の初期酸素吸収速度」とは、酸素吸収開始から1日経過後の、成形体



中に含まれる酸素吸収剤粉末 1 g 当りの酸素吸収量 ( $\text{ml/g-粉末/日}$ ) を指し、「酸素吸収剤粉末重量基準の最大酸素吸収量」とは、酸素の吸収が最早進まなくなった時点での成形体に含まれる酸素吸収剤粉末 1 g 当りの酸素吸収量 ( $\text{ml/g-粉末}$ ) を指す。これらの値が小袋入り酸素吸収剤のものと等しければ、成形したことにより酸素吸収剤粉末自体の酸素吸収能力が阻害されていないことを意味する。

**【0066】**

## [対照例 1]

実施例 1 で調製した酸素吸収剤粉末 0.80 g を通気性の良い袋に収納した小袋入り酸素吸収剤 B を、空気 2000 ml 及び調湿材と共に酸素非透過性袋に入れて密封し、実施例 1 と同様の方法で酸素吸収剤粉末重量基準の初期酸素吸収速度及び最大酸素吸収量を求めた。結果を表 1 に示す。

**【0067】**

酸素吸収剤成形体 A の酸素吸収剤粉末重量基準の酸素吸収速度および最大酸素吸収量は、小袋入り酸素吸収剤 B よりむしろ高くなった。実施例 1 で調製した酸素吸収剤粉末は、酸素吸収に伴い粉末同士が固結して硬い凝集体となり、凝集体内部への酸素の拡散が妨げられ、酸素吸収性能が低下するという性質を有している。酸素吸収剤成形体 A では、繊維状樹脂が酸素吸収剤粉末の隙間に存在することによって固結が起こらないために、小袋入り酸素吸収剤 B より酸素吸収速度および最大酸素吸収量が高くなるものと考えられる。

**【0068】**

## [比較例 1]

実施例 1 で調製した酸素吸収剤粉末 700 g とポリエチレン 300 g とを混合し、190℃で加熱溶融混練した後、押出機によりシート状に T ダイ成形し、厚み 600  $\mu\text{m}$  のシートを得た。このシートをロール延伸機により縦方向に延伸し、厚み 300  $\mu\text{m}$  のシート状酸素吸収剤成形体 C を得た。酸素吸収剤成形体 C を 3 cm  $\times$  3 cm (0.28 g) の大きさに切り取り、空気 500 ml 及び調湿材と共に酸素非透過性袋に入れて密封し、実施例 1 と同様の方法で、酸素吸収剤粉末重量基準の初期酸素吸収速度 ( $\text{ml/g-粉末/日}$ ) 及び成形体の面積基準の最大酸素吸収量 ( $\text{ml/cm}^2$ -成形体) を求めた。結果を表 2 に示す。酸素吸収剤成形体 C の酸素吸収剤粉末重量基準の酸素吸収速度は、実施例 1 の酸素吸収剤成形体 A の 1/2 であり、酸素吸収剤粉末自体の酸素吸収が阻害されていることが分かる。また、成形体 C の面積基準の最大酸素吸収量は、酸素吸収剤成形体 A の 1/5 であった。

**【0069】**

## [実施例 2]

4.5 wt % L-アスコルビン酸ナトリウム水溶液 1000 g に、硫酸第一鉄・7 水塩 60 g および炭酸ナトリウム・10 水塩 100 g を溶解させ、この溶液全量を活性炭粉末 (平均粒径 10  $\mu\text{m}$ ) 600 g に含浸させて酸素吸収剤粉末を得た。

この酸素吸収剤粉末 0.85 g と PTFE 粉末 (商品名「ポリフロン F-104」、ダイキン工業 (株) 製) 0.15 g を混合し (酸素吸収剤粉末 : PTFE 重量比 = 85 : 15)、乳鉢を用いて室温で良く混練した。得られた凝集体をローラー圧延し、厚み 300  $\mu\text{m}$  のシート状酸素吸収剤成形体 D を得た。酸素吸収剤成形体 D を 3 cm  $\times$  6 cm (0.63 g) の大きさに切り取り、空気 800 ml と共に酸素非透過性袋に入れて密封し、25℃、60% RH の雰囲気 で保管し、実施例 1 と同様の方法で酸素吸収剤粉末重量基準の初期酸素吸収速度及び最大酸素吸収量を求めた。結果を表 1 に示す。

**【0070】**

## [実施例 3]

実施例 2 で調製した酸素吸収剤粉末 0.9 g と実施例 2 と同様の PTFE 粉末 0.1 g を混合し (酸素吸収剤粉末 : PTFE 重量比 = 90 : 10)、乳鉢を用いて室温で良く混練した。得られた凝集体 0.82 g を直径 12 mm の錠剤成形器に充填し、1 t/cm<sup>2</sup> の圧力で圧縮成形し、直径 12 mm、高さ 7.2 mm の錠剤状酸素吸収剤成形体 E を得た。この酸素吸収剤成形体 E を空気 800 ml と共に酸素非透過性袋に入れて密封し、25



℃、60%RHの雰囲気中で保管し、実施例1と同様の方法で酸素吸収剤粉末重量基準の初期酸素吸収速度及び最大酸素吸収量を求めた。結果を表1に示す。

また、この錠剤状酸素吸収剤成形体Eを50個、2mの高さからコンクリート製の床に自由落下させたところ、割れや欠けは認められなかった。

#### 【0071】

##### [対照例2]

実施例2で調製した酸素吸収剤粉末0.98gを通気性の良い袋に収納した小袋入り酸素吸収剤Fを、空気800mlと共に酸素非透過性袋に入れて密封し、実施例1と同様の方法により酸素吸収剤粉末重量基準の初期酸素吸収速度及び酸素吸収量を求めた。結果を表1に示す。

#### 【0072】

酸素吸収剤成形体D（実施例2）および酸素吸収剤成形体E（実施例3）の酸素吸収剤粉末重量基準の初期酸素吸収速度及び最大酸素吸収量は、小袋入り酸素吸収剤Fと同等であった。したがって、成形体DおよびEは、成形したことにより酸素吸収剤粉末自体の酸素吸収能力が阻害されていないと言える。

#### 【0073】

##### [実施例4]

液状ブタジエンオリゴマー12.5gとナフテン酸マンガン0.31gを混合し均一溶液を得た。この溶液全量を天然ゼオライト粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）40gに担持し、これに酸化カルシウム粉末（平均粒径 $1\mu\text{m}$ ）40gを加えて酸素吸収剤粉末を得た。

この酸素吸収剤粉末0.90gとPTFE粉末（商品名「フルオンCD1」、旭硝子（株）製）0.10gを混合し（酸素吸収剤粉末：PTFE重量比＝90：10）、乳鉢を用いて室温で良く混練した。得られた凝集体1.41gを直径12mmの錠剤成形器に充填し、 $1\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で圧縮成形し、直径12mm、高さ8.0mmの錠剤状酸素吸収剤成形体Gを得た。この酸素吸収剤成形体Gを空気800mlと共に酸素非透過性袋に入れて密封し、25℃で保管し、実施例1と同様の方法により酸素吸収剤粉末重量基準の初期酸素吸収速度及び酸素吸収量を求めた。結果を表1に示す。

#### 【0074】

##### [対照例3]

実施例4で調製した酸素吸収剤粉末1.50gを通気性の良い袋に収納した小袋入り酸素吸収剤Hを、空気800mlと共に酸素非透過性袋に入れて密封し、実施例1と同様の方法により酸素吸収剤粉末重量基準の初期酸素吸収速度及び酸素吸収量の経時変化を求めた。結果を表1に示す。

#### 【0075】

酸素吸収剤成形体Gの酸素吸収剤粉末重量基準の初期酸素吸収速度及び最大酸素吸収量は、小袋入り酸素吸収剤Hと同等であった。したがって、成形したことにより酸素吸収剤粉末自体の酸素吸収能力は阻害されていないと言える。

#### 【0076】

【表1】

	試料名	酸素吸収剤の形態	酸素吸収剤主剤	酸素吸収剤粉末重量基準の初期酸素吸収速度 (ml/g-粉末/日)	酸素吸収剤粉末重量基準の最大酸素吸収量 (ml/g-粉末)
実施例1	A	シート	還元鉄粉	201	295
実施例2	D	シート	アスコルビン酸	58	71
実施例3	E	錠剤	アスコルビン酸	56	69
実施例4	G	錠剤	ブタジエンオリゴマー	14	18
対照例1	B	小袋	還元鉄粉	163	280
対照例2	F	小袋	アスコルビン酸	58	70
対照例3	H	小袋	ブタジエンオリゴマー	14	18

【0077】

【表2】

	試料名	酸素吸収剤主剤	酸素吸収剤粉末重量基準の初期酸素吸収速度 (ml/g-粉末/日)	成形体の面積基準の最大酸素吸収量 (ml/cm <sup>2</sup> -成形体)
実施例1	A	還元鉄粉	191	34.2
比較例1	C	還元鉄粉	97	6.7

【0078】

[実施例5]

平均粒径  $1\mu\text{m}$  の水酸化カルシウム粉末を  $500^\circ\text{C}$  で1時間、真空焼成して得られた酸化カルシウム  $0.96\text{g}$  に、液状ブタジエンオリゴマー  $0.24\text{g}$ 、ステアリン酸コバルト  $0.0038\text{g}$  を乾燥窒素雰囲気下、混合含浸後、PTFE粉末（平均粒径  $0.3\mu\text{m}$ ） $0.20\text{g}$  を添加して乳鉢で良く混練した。得られた凝集体をローラー圧延し、厚さ  $250\mu\text{m}$  のシート状のガス吸収性成形体Iを得た。ガス吸収性成形体Iの電子顕微鏡(SEM)写真を図5に示す。液状ブタジエンオリゴマーを主剤とし、ステアリン酸コバルトを助剤とする酸素吸収剤を含浸した酸化カルシウム脱水剤からなる組成物が、細い熱可塑性樹脂繊維により結束されて一体化した構造体である。

【0079】

ガス吸収性成形体Iを  $3\text{cm}\times 3\text{cm}$  に切り取り、乾燥空気  $200\text{ml}$  と共に酸素・水分非透過性袋に入れて密封し、 $25^\circ\text{C}$  で保管した。袋内の酸素濃度をガスクロマトグラフで測定することにより求めた。このガス吸収性成形体の24時間経過後の酸素吸収量は、シート面積当たり  $0.10\text{ml}/\text{cm}^2/\text{day}$  であった。

ガス吸収性成形体Iを  $3\text{cm}\times 3\text{cm}$  に切り取り、 $25^\circ\text{C}$ 、 $60\%\text{RH}$  の室内に保存した。このガス吸収性成形体Iの1時間経過後の重量増加量は  $17.5\text{重量}\%/\text{h}$  であり、脱水量はシート面積当たり  $6.3\text{mg}/\text{cm}^2/\text{h}$  であった。

【0080】

ガス吸収性成形体Iに粘着層厚み  $50\mu\text{m}$  の両面粘着テープを貼り付け、 $20\text{mm}\times 24\text{mm}$  のサイズに切り抜いた。乾燥窒素雰囲気下、粘着層付きガス吸収性成形体を有機EL素子のステンレス製封止用筐体の内面に貼付した。封止用筐体の周縁部に紫外線硬化型接着剤を塗布し、発光構造体を備えた基板と封止用筐体の接着剤塗布面を密着させた後、紫外線を照射して接着させることにより発光構造体を封止し、図1に示すような有機EL素子を得た。

この有機EL素子に、室温において、ITO膜を陽極、MgAg合金を陰極として電流密度が  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  となるように直流電流を印加し続けて定電流連続駆動を  $100\text{時}$

間行った後、素子表面を50倍に拡大して観察した。欠陥個所であるダークスポットの発生等の異常は何も見られなかった。

#### 【0081】

##### [実施例6]

平均粒径 $1\mu\text{m}$ の水酸化カルシウム粉末を $500^\circ\text{C}$ で1時間、真空焼成して得られた酸化カルシウム $0.96\text{g}$ に、液状ブタジエンオリゴマー $0.24\text{g}$ 、オクチル酸コバルトを担持させた珪酸カルシウム（商品名「マイクロセルE」、東京珪藻土工業（株）製、以下「MCE」と略す） $0.006\text{g}$ （MCE：オクチル酸コバルト＝1：3重量比）を乾燥窒素雰囲気下、混合含浸後、PTFE粉末（平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ ） $0.20\text{g}$ を添加して乳鉢で良く混練した。得られた凝集体から実施例5と同様にして、厚さ $250\mu\text{m}$ のシート状ガス吸収性成形体Jを得た。

ガス吸収性成形体Jの酸素吸収性能を実施例5と同様にして求めた結果、24時間経過後の酸素吸収量は、シート面積当たり $0.50\text{ml}/\text{cm}^2/\text{day}$ であった。

ガス吸収性成形体Jの吸湿性能を実施例5と同様にして求めた結果、1時間経過後の重量増加量は $17.2\text{重量}\%/\text{h}$ であり、脱水量はシート面積当たり $6.2\text{mg}/\text{cm}^2/\text{h}$ であった。

ガス吸収性成形体Jを用い、実施例5と同様にして有機EL素子を作製し、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流連続駆動を100時間行った後、拡大観察を行った。異常は何も見られなかった。

#### 【0082】

##### [実施例7]

平均粒径 $1\mu\text{m}$ の水酸化カルシウム粉末を $500^\circ\text{C}$ で1時間、真空焼成して得られた酸化カルシウム $0.96\text{g}$ と、液状ブタジエンオリゴマー $0.24\text{g}$ 、ナフテン酸マンガン（商品名「MCE」、ナフテン酸マンガン＝1：2重量比）を乾燥窒素雰囲気下、混合含浸後、PTFE粉末（平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ ） $0.20\text{g}$ を添加して乳鉢で良く混練した。得られた凝集体から実施例5と同様にして、厚さ $250\mu\text{m}$ のシート状ガス吸収性成形体Kを得た。

ガス吸収性成形体Kの酸素吸収性能を実施例5と同様にして求めた結果、24時間経過後の酸素吸収量は、シート面積当たり $0.69\text{ml}/\text{cm}^2/\text{day}$ であった。

ガス吸収性成形体Kの吸湿性能を実施例5と同様にして求めた結果、1時間経過後の重量増加量は $17.6\text{重量}\%/\text{h}$ であり、脱水量はシート面積当たり $6.4\text{mg}/\text{cm}^2/\text{h}$ であった。

ガス吸収性成形体Kを用い、実施例5と同様にして有機EL素子を作製し、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流連続駆動を100時間行った後、拡大観察を行った。異常は何も見られなかった。

#### 【0083】

##### [比較例2]

筐体内面にガス吸収性成形体を用いない以外は、実施例5と同様にして有機EL素子を作製し、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流連続駆動を100時間行った後、拡大観察を行った。素子の欠陥個所であるダークスポットの発生が顕著に見られた。

##### 【図面の簡単な説明】

#### 【0084】

【図1】本発明の有機EL素子の一例を示す概略断面図である。

【図2】本発明の有機EL素子の一例を示す概略断面図である。

【図3】本発明の有機EL素子の一例を示す概略断面図である。


【図4】実施例1で得られた酸素吸収剤成形体の電子顕微鏡（SEM）写真である。

【図5】実施例5で得られたガス吸収性成形体の電子顕微鏡（SEM）写真である。

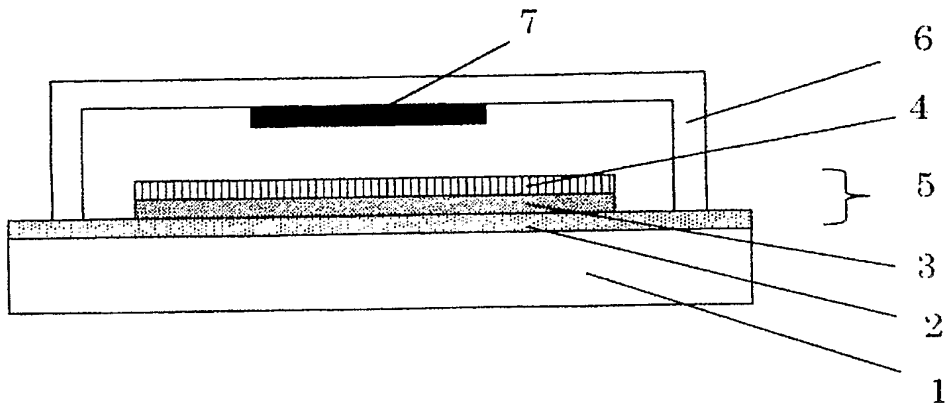
##### 【符号の説明】

#### 【0085】

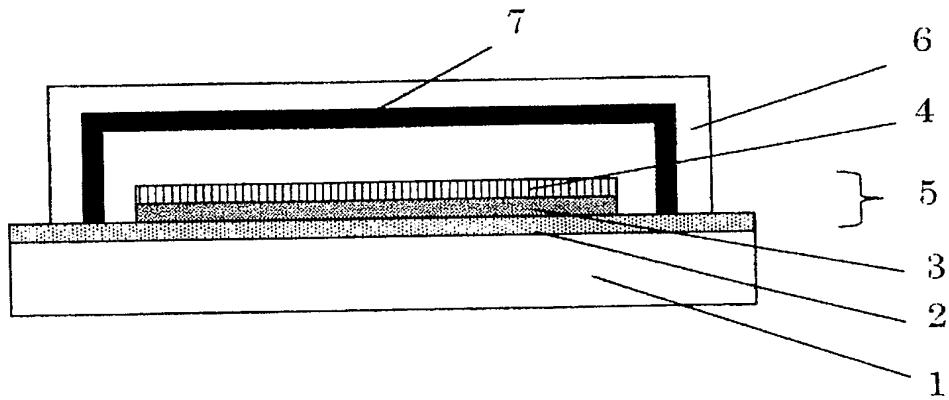
1. ガラス基板

- 
2. 透明電極
  3. 有機化合物層
  4. 背面電極
  5. 発光構造体
  6. 封止用筐体
  7. ガス吸収性成形体
  8. 絶縁保護膜
  9. 透明フィルム基板
  10. 封止用フィルム

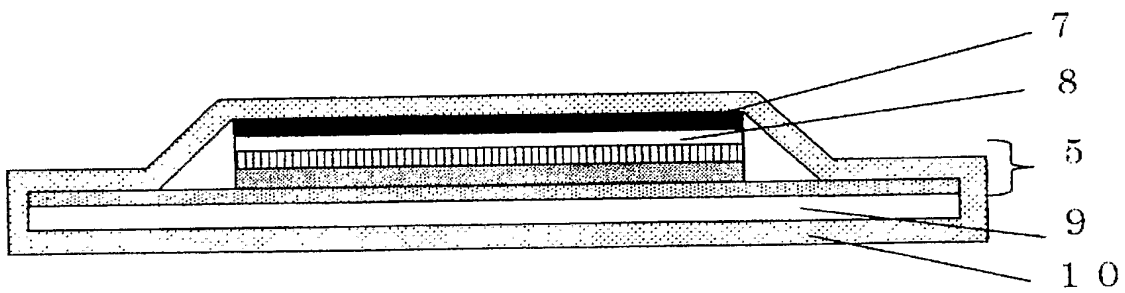
【書類名】 図面  
【図 1】



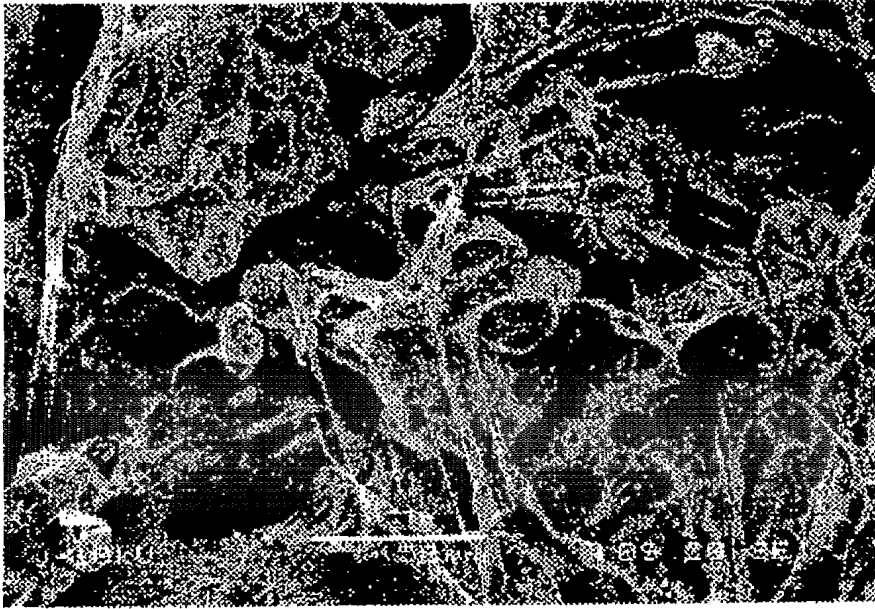
【図 2】



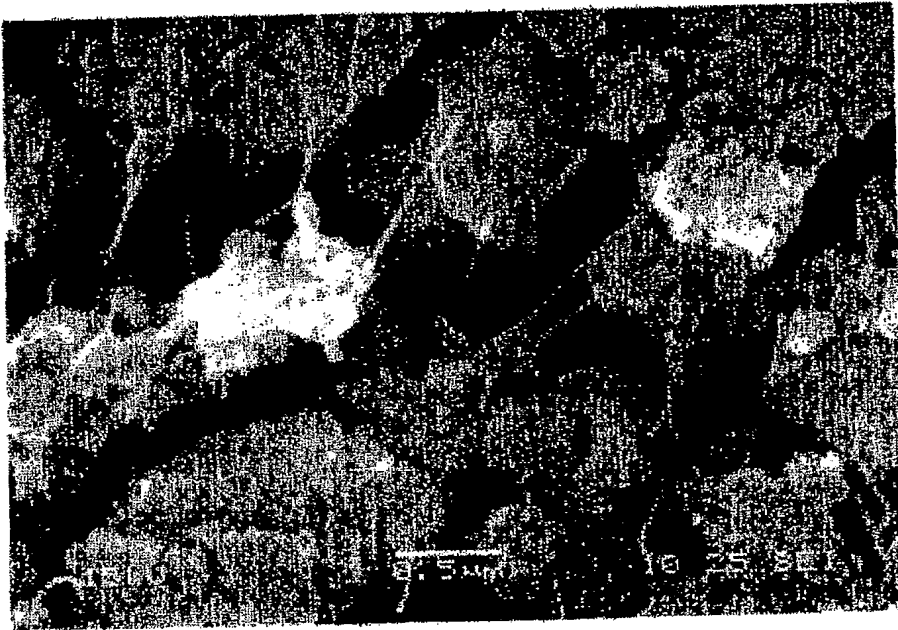
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 機械的強度に優れた酸素吸収剤成形体、又は有機 E L 素子の寿命を長くできるガス吸収剤成形体の提供。

【解決手段】 酸素吸収剤粉末と結合剤とからなる酸素吸収剤成形体であって、前記結合剤が直径  $5\ \mu\text{m}$  以下の繊維状樹脂であることを特徴とする酸素吸収剤成形体。

【効果】 酸素吸収剤粉末を充填した小袋状脱酸素剤と同等、シート状脱酸素剤より優れた、酸素吸収速度を発揮する。

【選択図】 なし。

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 4 9 7 6 0
受付番号	5 0 4 0 0 3 0 3 6 6 5
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 6 年 3 月 1 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成16年 2月25日
-------	-------------



特願 2 0 0 4 - 0 4 9 7 6 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 4 6 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 7 月 2 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社